



**UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
Patent and Trademark Office**

Washington, D.C. 20231

**TECH CENTER 1700
FACSIMILE TRANSMISSION COVER SHEET**

DATE: September 16, 2003

REFERENCE: Serial Number: 09/868,283
Applicant's Docket Number: 27153.2400

TO: Damon L. Boyd

FAX NUMBER: (602) 382-6070

VOICE NUMBER: (602) 6337

FROM: William Leader

FAX NUMBERS: (703) 305-3599, official faxes and (703) 305-7719, unofficial faxes

VOICE NUMBER: (703) 308-2530

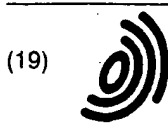
MESSAGE: copy of European patent EP 1 141 449 B1 with English language claims

NUMBER OF PAGES (INCLUDING THIS PAGE): 10

If you have not received all pages or have other difficulties with this facsimile transmission, please contact this Office as soon as possible at one of the following telephone numbers:

☐ (703) 308-0661 (USPTO, Group 1100 Receptionist)

☒ (703) 308-2530 (Sender's Telephone Number)



Eur päisch s Patentamt
Europ an Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 141 449 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
02.05.2003 Patentblatt 2003/18

(51) Int Cl.7: **C25D 11/34**

(21) Anmeldenummer: **99963569.1**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/10036

(22) Anmeldetag: **17.12.1999**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/037717 (29.06.2000 Gazette 2000/26)

(54) **VERFAHREN ZUM ABDUNKELN EINER OBERFLÄCHENSCHICHT EINES MATERIALSTÜCKES,
DIE ZINK ENTHÄLT**

METHOD FOR DARKENING A ZINCIFEROUS SURFACE LAYER OF A PIECE OF MATERIAL

**PROCEDE POUR RENDRE PLUS SOMBRE UNE COUCHE SUPERFICIELLE D'UN OBJET, CETTE
COUCHE CONTENANT DU ZINC**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 339 578 FR-A- 2 758 339
US-A- 1 953 997 US-A- 3 642 586
US-A- 3 647 650**

(30) Priorität: **18.12.1998 DE 19858795**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(73) Patentinhaber: **EWALD DÖRKEN AG
58313 Herdecke (DE)**

(72) Erfinder:
• **KRUSE, Thomas
D-44229 Dortmund (DE)**
• **MEISTERJAHN, Peter
D-58644 Iserlohn (DE)**

(74) Vertreter: **Patentanwälte Wenzel & Kalkoff
Flasckuhle 6
58452 Witten (DE)**

- **FRY H. E.A.:** "The anodic oxidation of zinc and a method of altering the characteristics of the anodic film" **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, Bd. 106, Nr. 7, Juli 1959 (1959-07), Seiten 606-611, XP002141429
- **CHENG J R ET AL:** "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF A COLORED ANODIC COATING ON HOTDIP GALVANIZED SREEL" **PLATING AND SURFACE FINISHING, US, AMERICAN ELECTROPLATERS SOCIETY, INC. EAST ORANGE**, Bd. 81, Nr. 12, 1. Dezember 1994 (1994-12-01), Seiten 59-64, XP000491406 ISSN: 0360-3164

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 141 449 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Nitrats enthält, auf mit einem solchen Verfahren behandelte Materialstücke sowie auf Elektrolyte zur Durchführung des Verfahrens und auf Verfahren zur Vorbehandlung von Materialstücken.

[0002] Zum Abdunkeln von Materialoberflächen, die Zink enthalten, wird bisher das als "Schwarzchromatieren" bezeichnete Verfahren angewandt. Bei diesem Verfahren wird das sehr reaktive Molekül Cr_6 eingesetzt, das jedoch nach den neuesten Erkenntnissen stark gesundheitsschädliche Wirkungen zeigt.

[0003] Ein gesundheitlich verträglicheres Verfahren zum Abdunkeln von reinen Zinkoberflächen wird in dem Fachartikel "production of a protective and decorative coating on zinc by alternating-current treatment at 50 Hz in alkaline solutions" von M. Al. Encheva, veröffentlicht in J. Appl. Chem. of the USSR 45,318 (1972), beschrieben. Dort wird ein Tauchbad zum Abdunkeln von Zinkmaterialoberflächen vorgestellt, das im Rahmen einer anodischen Oxidation als Elektrolyt wässrige Lösungen von NaOH und NaNO_3 enthält. Im Mittelpunkt dieses Fachartikels steht die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Materialstücken, die mit einer Zinkoberfläche versehen sind, und das äußere Erscheinungsbild der oberflächenbehandelten Materialstücke, insbesondere deren Umwandlung.

[0004] In dem genannten Fachartikel werden lediglich grobe, breite Parameterbereiche für das Behandlungsverfahren angegeben, wobei auf die Homogenität und Gleichmäßigkeit der dunkel-verfärbten Oberflächen nicht eingegangen wird. Eine Weiterentwicklung des bekannten Verfahrens wird im Hinblick auf Anwendungen bei Sonnenkollektoren in der Veröffentlichung "Optimization and Microstructural Analysis of Black-Zinc-Coated Aluminium Solar Collector Coatings" von S. N. Patei et al., erschienen in "Thin Solid Films", 113 (1984), S. 47) beschrieben.

[0005] In der EP 0 339 578 A1 wird ein Verfahren zum Herstellen schwarzgefärbter Stahlstreifen beschrieben, bei dem eine elektrolytische Behandlung vorgenommen wird, und zwar in einem Tauchbad, das 75 bis 200 g/l einer Verbindung enthält, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die Hydroxide, Sulfate und Chloride von Natrium, Kalium oder Nickel umfaßt. Bevorzugt enthält das Tauchbad Nitrationen in einer Menge von 2 bis 100 g/l. Bei anodischer Oxidation zur Durchführung des Verfahrens werden Stromdichten im Bereich von 30 bis 200 A/cm² eingesetzt. Das Verfahren wird bevorzugt bei Wechselstrom durchgeführt. Das Tauchbad enthält zwingend eine Inhibitor- und eine komplexbildende Substanz.

[0006] Aus der FR 2758339 A1 geht ein Verfahren zur

Antikorrosionsbehandlung metallischer Werkstücke, insbesondere eisenhaltiger Werkstücke, hervor. Das für eine Elektrolyse eingesetzte Tauchbad enthält zwischen 300 bis 700 g/l Alkali-Hydroxide, zwischen 20 und 50 g/l Alkali-Nitrate und/oder -Nitrite, zwischen 40 und 100 g/l Borax und zwischen 10 bis 40 g/l Tenside, wobei das Tauchbad bei einer Temperatur im Bereich von 110 bis 130°C gehalten wird.

[0007] Aus dem Fachartikel von Fry H.E.A. mit dem Titel "The Anodic Oxidation of Zinc and a Method of Altering the Characteristics of the Anodic Film", erschienen in "Journal of the Electrochemical Society", Band 106, Nr. 7, Juli 1959, Seiten 606-611 werden ebenfalls Verfahren zur anodischen Oxidation von Zink beschrieben. Schwarze Beschichtungen wurden beim Anodisieren von Zink in einer Natriumhydroxid-Lösung bei einer Stromdichte von etwa 200 mA/cm² erhalten. Dunkle Schichten zeigten sich bei Tauchbadlösungen, die Natriumkarbonat und Natriumhydroxid enthalten, wenn niedrige Anodenpotentiale eingesetzt wurden. Sämtliche Proben wurden vor Anlegen des Potentials für die Elektrolyse für 15 Sekunden stromlos in das Tauchbad getaucht.

[0008] Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, so weiter zu entwickeln, daß die behandelte Oberflächenschicht eine erhöhte Homogenität, Haftung und Gleichmäßigkeit zeigt, sowie ein diese Eigenschaften aufweisendes Materialstück und Elektrolyte zur Durchführung der Verfahren bereitzustellen.

[0009] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1. Bevorzugt enthält die Lösung des Tauchbades ein Alkali- oder Ammoniumsalz in einer Konzentration im Bereich von 10 bis 60 g/l, wobei das Alkali- oder Ammoniumsalz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen oder Ammonium umfaßt.

[0010] Bei einem bevorzugten Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, wird das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids und eines Alkali- oder Ammoniumsalzes mit einem mehrwertigen Anion enthält, wobei

- das Tauchbad einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 hat und die Konzentration des Alkali- oder Ammoniumsalzes im Bereich von 10 bis 60 g/l liegt,
- die Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45°C liegt,
- die Stromdichte (i) für die anodische Oxidation im Bereich von 3×10^{-4} bis 0,5 A/cm² liegt,
- das Alkali- oder Ammoniumsalz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate,

Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen oder Ammonium umfaßt, und

- das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

[0011] Bei Einhaltung dieser Verfahrensparameter ergeben sich homogen dunkelgrau bis schwarz verfärbte Oberflächenschichten der Zink enthaltenden Oberflächen von Materialstücken, wobei auch eine hervorragende Gleichmäßigkeit der Oberflächenschicht erreicht wird. Es ist hervorzuheben, daß, abweichend von dem in dem Fachartikel beschriebenen Verfahren, gerade eine vergleichsweise niedrige Stromdichte zu den erwünschten Verfärbungen der Oberflächenschichten führt.

[0012] Bei dem Verfahren wird das Materialstück in ein Tauchbad einer Vorrichtung mit mindestens zwei Elektroden für eine anodische Oxidation eingetaucht, wobei Wechseloder Gleichspannung an die Elektroden vor Eintauchen des Materialstücks in das Tauchbad angelegt wird und erst dann das Materialstück in das Tauchbad unter Beibehaltung der Spannung, die bei einem Elektrodenabstand von 3 cm bei Wechselspannung anfangs 8 Volt und bei Gleichspannung anfangs 20 V betragen kann. Beim Eintauchen des Materialstücks fließt zunächst ein hoher Strom zwischen den Elektroden. Nach Ablauf einer Zeitdauer von einigen Sekunden nach dem Eintauchen des Materialstücks die für das Verfahren erforderliche Stromdichte durch Absenken der Spannung eingestellt. Dieses Vorgehen trägt wesentlich zur Homogenität der abgedunkelten Oberflächenschicht bei. Es kommt darauf an, daß beim Eintauchen des Materialstücks ein zur Verbesserung der Homogenität führender Mindeststrom fließt.

[0013] Als Materialstücke kommen sämtliche geeigneten Substrate, die mit einer Zinkschicht versehen sind, deren Oberfläche behandelt wird, sowie reines Zink in Frage. Statt reinem Zink kann auch eine Zinklegierung eingesetzt werden, bei der, bezogen auf die Trockenschicht, ein hoher Zinkanteil, beispielsweise mindestens 50 Gew.-%, Zink, vorliegt. Im übrigen kann eine reine Zink- oder Zinklegierungsschicht auch in anderen Verfahren auf ein Substrat aufgebracht sein, wie beispielsweise durch Aufdampfverfahren wie PVD und CVD, Schmelztauchverfahren zur Feuerverzinkung und Verfahren zum mechanischen Aufbringen solcher Schichten. Im einzelnen können auch matt- oder glanzverzinkte Stahlbleche verwendet werden. Als mögliche Zinklegierungen kommen neben anderen Zn/Fe, Zn/Ni, Zn/Fe/Co, Zn/Co, Zn/Al, Zn/Sn, Zn/Mn in Frage.

[0014] Als Gegenelektrode für das zu behandelnde Materialstück kann Titan eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, daß Elektroden aus anderem Material verwendet werden, wobei dann die erforderliche Stromdichte anzupassen ist. Mögliche andere Materialien für die Gegenelektrode sind Edelmetalle, Edelstahl,

Tantal, Graphit.

[0015] Bevorzugt wird der pH-Wert über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt. Letztlich kommt es jedoch auf den pH-Wert an, wobei zur Bereitstellung der OH⁻-Gruppen auch Amine oder andere organische Basen, Wassergläser (Natriumsilikate, Kaliumsilikate, Lithiumpolysilikate), Aminosilane, basisch eingestellte Titansäureester (Kieselsäureester) einzeln oder kombiniert, eingesetzt werden können. Auch in ihrer Bereitstellung an OH⁻-Gruppen ähnliche Zirkonium-Verbindungen sind möglich.

[0016] Zur Beschleunigung des Behandlungsverfahrens ist der pH-Wert bevorzugt größer als 13. Dies gilt auch für die später beschriebenen Verfahren gemäß der Erfindung. In diesem Fall kann die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit von 1 Sekunde bis 10 Minuten durchgeführt werden, so daß anschließend eine dunkel verfärbte Oberflächenschicht vorliegt.

[0017] Das Verfahren kann wahlweise mit Gleichspannung oder Wechselspannung durchgeführt werden. Grundsätzlich gilt, daß beim Arbeiten mit Gleichspannung niedrigere Stromdichten zur Erzielung der Abdunklung der Oberflächenschicht erforderlich sind.

[0018] Beim Durchführen des Verfahrens bei Gleichspannung kann die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 45°C liegen, während die Stromdichte im Bereich von 0,0003 bis 0,15 A/cm² liegt. Das Arbeiten bei Gleichspannung hat den Vorteil, daß sich gute Ergebnisse bezüglich der Abdunklung der Oberflächenschicht auch bei Zimmertemperatur und sehr niedriger Stromdichte zeigen.

[0019] Alternativ dazu kann bei Durchführung des Verfahrens mit Wechselspannung die Badtemperatur 35 bis 45°C betragen, während die Stromdichte im Bereich von 0,1 bis 0,15 A/cm² liegt.

[0020] Bevorzugte Tauchbadtemperaturen und -zusammensetzungen für eine anodische Oxidation mit Gleich- bzw. Wechselstrom wird in den Ansprüchen angegeben.

[0021] Das oben beschriebene Verfahren kann auch durch Vorbehandlungsschritte ergänzt werden, bei denen strukturelle Inhomogenitäten der Oberfläche der Materialstücke oder hohen Organikanteilen in den Oberflächen der Materialstücke Rechnung getragen werden kann. In beiden Fällen kann das Materialstück vor der anodischen Oxidation einer Tauchbehandlung (Aktivieren/Dekopieren) in einer Säure unterworfen.

[0022] Zur Beseitigung sichtbarer struktureller Inhomogenitäten kann als Säure mindestens 0,5 molare H₂SO₄ verwendet werden, wobei die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 10 Sekunden durchgeführt wird. Die Behandlungszeit richtet sich nach dem sichtbaren Eindruck, den die Oberflächenschicht bei Betrachtung vermittelt.

[0023] Gerade wenn die Oberflächenschicht hohe Organikanteile enthält, kann bei einem Vorbehandlungsschritt als Säure 2 molare H₂SO₄ verwendet werden. Anschließend kann das Materialstück bei einer Tempe-

ratur von etwa 200°C getempert werden, wobei der Zeitraum für diesen Vorgang im Bereich von 1 Stunde liegt.

[0024] Die zuvor beschriebenen Vorbehandlungsschritte sind besonders geeignet bei Materialstücken, deren Oberflächenschicht aus Glanzzink besteht. Die bei der Herstellung von Glanzzink eingesetzten Glanzbildner können für einen derart hohen Organikanteil in der Oberfläche sorgen, daß kein zufriedenstellend abgedunkeltes Erscheinungsbild der Oberflächenschicht erreicht wird.

[0025] Die Qualität des Erscheinungsbilds der Oberflächenschicht kann auch nach der anodischen Oxidation noch durch einen Nachbehandlungsschritt verbessert werden, bei dem das Materialstück ebenfalls einem Tauchvorgang in einer Säure unterworfen wird. Diese Nachbehandlung bezieht sich beispielsweise auf das Vorhandensein irisierender Filme auf der abgedunkelten Oberflächenschicht, die den optischen Eindruck der Oberflächenschicht trüben.

[0026] Insbesondere zur Vermeidung solcher irisierender Filme kann das Materialstück in eine 10%-ige CH_3COOH getaucht werden, wobei die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 30 Sekunden durchgeführt wird. Gute Ergebnisse haben sich bei einer Zeitdauer für die Tauchbehandlung von einer Minute gezeigt.

[0027] Es kann auch bipolar gearbeitet werden, wobei beide Elektroden für die anodische Oxidation von einem Materialstück, dessen Oberflächenschicht Zink enthält, gebildet werden, d. h. auch die Gegenelektrode als oberflächenzubehandelndes Materialstück vorliegt. Dadurch wird die Produktionsrate für Materialstücke mit abgedunkelter Oberfläche etwa verdoppelt.

[0028] Bei der Oberflächenbehandlung der mit Reinzink galvanisierter Materialstücke kann es vorteilhaft sein, daß die Oberflächenschicht eine durchschnittliche Aufagedicke von mindestens 8 µm aufweist. Dies bezieht sich insbesondere auf Materialstücke, bei denen es sich um Gestellteile handelt. Solche Gestellteile weisen Kanten auf, deren Oberflächenbehandlung sich als schwierig darstellen kann. Zur Erhaltung insbesondere der Korrosionsbeständigkeit des Materialstücks kann die genannte durchschnittliche Aufagedicke eingehalten werden.

[0029] Besonders gute Ergebnisse für die Abdunklung der Oberflächenschicht von Materialstücken ergeben sich, wenn die Oberflächenschicht mindestens 50 Gew.-% Zink enthält.

[0030] Gegenstand der Erfindung ist auch ein nach den oben beschriebenen Verfahren hergestelltes, oberflächenbehandeltes Materialstück. Die Zink enthaltende Oberfläche zeichnet sich dadurch aus, daß sie in ihrer Struktur infolge der anodischen Oxidation derart umgewandelt wird, daß sie, beispielsweise im sichtbaren Spektralbereich, ein sehr hohes Absorptionsvermögen zeigt, so daß die Oberfläche schwarz gefärbt erscheint. Die Dicke des umgewandelten Teils der Oberflächenschicht des Materialstücks liegt im Bereich von einigen

µm bis einigen 100 µm, bevorzugt jedoch bei etwa 5 bis 500 µm. Es läßt sich, insbesondere auch für infrarote Strahlung, ein sehr geringer Reflektionsgrad einstellen. Die umgewandelte Oberflächenschicht zeichnet sich außerdem dadurch aus, daß sie in sich und an dem an sie angrenzenden Material haftend und somit dauerhaft ist.

[0031] Die Bereitstellung der OH^- -Gruppen kann bevorzugt über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt werden. Der Elektrolyt kann auch Additive zur Entschäumung, zur verbesserten Untergrundbenetzung oder Korrosionsinhibitoren in fester oder flüssiger Form in einer Konzentration von 0,01-100 g/l enthalten. Geeignete organische Lösungsmittelzusätze sind Glykole, Glykoläther, Glykolätherester und Alkohole jeder Art nach je Einsatzzweck, die einzeln oder in Konzentration miteinander vorliegen können.

[0032] Die oben genannte Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids enthält, wobei

- das Tauchbad einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 hat,
- das Verfahren bei Gleichstrom mit einer Stromdichte in dem Bereich von 2 bis 30 mA/cm² durchgeführt wird und
- das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in das Tauchbad gesetzt wird.

[0033] Es wurde beobachtet, daß sich unterhalb einer Stromdichte von 2 mA/cm² keine Abdunklung ergibt, während oberhalb von 30 mA/cm² zwar zunächst eine Abdunklung ergibt, die zugehörige Schicht sich jedoch nach wenigen Sekunden wieder auflöst. Bevorzugt wird ein Alkalihydroxid eingesetzt, dessen pH-Wert größer als 13 sein sollte.

[0034] Die vorgesehenen Verfahren und die danach hergestellten Materialstücke haben folgende Vorteile: Die Verwendung von gesundheitsschädlichem Cr_6 wird vermieden; es herrscht Kompatibilität zu gängigen galvanotechnischen Verfahren (z.B. Eloxierv Verfahren von Aluminium), so daß die bekannte Anlagentechnik (Gestell- bzw. Trommelverfahren) und das zugehörige Know-How hierbei großteils verwendet werden können; Für den Fall, daß das Materialstück mit beispielsweise einem farblosen, dunklen, ggf. schwarzen, Lacksystem auf organischer oder anorganischer Bindemittelbasis überlackiert werden soll, ist der Kontrastunterschied der Lackschicht zu der umgewandelten Oberfläche des Materialstücks gering, so daß mit geringem Materialeinsatz eine Deckungswirkung für die Materialstückoberfläche erreicht wird.

[0035] Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Verfahren und danach behandelte Materialstücke werden nachfolgend zum besseren Verständnis der Erfindung erläutert.

[0036] Bei den nachfolgend erläuterten Ausführungsbeispielen wird als Materialstück jeweils ein glanzverzinktes Stahlblech eingesetzt. Das Stahlblech wird, wenn nichts anderes angegeben ist, unter angelegter Spannung in das jeweilige Tauchbad gesetzt.

Beispiel 1)

[0037] Der erste Verfahrensschritt zur Behandlung der Oberfläche des Materialstücks besteht aus einem Tauchvorgang in 0,5 M H_2SO_4 für etwa eine Minute. Dieser Verfahrensschritt dient zur Verbesserung der Homogenität der in einem späteren Verfahrensschritt im Wege der anodischen Oxidation zu behandelnden Oberfläche und ist nur dann erforderlich, wenn die zu behandelnde Materialoberfläche überdurchschnittliche Inhomogenitäten aufweist.

[0038] In einem zweiten Verfahrensschritt wird eine anodische Oxidation des Materialstückes durchgeführt (Elektrodenabstand: 3cm; einige Volt Wechselspannung), wobei als Gegenelektrode ein Titanblech eingesetzt wird. Für die anodische Oxidation wird ein Tauchbad benutzt, das als Elektrolyt eine wässrige Lösung von NaOH und $NaNO_3$ aufweist, wobei folgende Konzentrationen gewählt werden: 30 g/l NaOH und 40 g/l $NaNO_3$. Die Badtemperatur T beträgt 40°C, während die Stromdichte i zu 0,1 A/cm² gewählt ist. Die Behandlungszeit t liegt im Bereich von 2-10 Minuten.

[0039] Für die anodische Oxidation bei diesem Ausführungsbeispiel bildet das Materialstück die Arbeitselektrode eines Wechselstromkreises, der mit 50 Hz Wechselstrom betrieben wird, während das Titanblech als Gegenelektrode wirkt.

[0040] Als dritter Verfahrensschritt wird das Materialstück aus dem Tauchbad für die anodische Oxidation entnommen, anschließend in einem gegebenenfalls mehrstufigen Spülprozeß gewaschen und schließlich getrocknet.

[0041] Durch die anodische Oxidation wird die Oberflächenschicht des Materialstücks so umgewandelt, daß sich eine homogene Struktur und eine gleichmäßige dunkle Verfärbung der Oberflächenschicht ergibt. Die Dicke des umgewandelten Teils der Oberflächenschicht hängt in erster Linie von der Behandlungszeit t ab und liegt im Bereich von einigen 10 bis einigen 100 nm. Die umgewandelte Oberflächenschicht ist in sich haftend und fest mit der Oberfläche des nicht umgewandelten Zinks verbunden.

Beispiel 2)

[0042] Der zweite Verfahrensschritt kann unter Beibehaltung der genannten Behandlungszeit t, der Titanblech-Gegenelektrode und der Badtemperatur T auch

mit folgenden Parametern durchgeführt werden: Elektrolytzusammensetzung 13 g/l NaOH und 50 g/l $NaNO_3$ in Wasser; Stromdichte i 0,05 A/cm². Es ergeben sich wiederum Materialstücke mit einer umgewandelten Oberfläche, deren Eigenschaften denjenigen entsprechen, die anhand des zweiten Verfahrensschritts bei dem Beispiel 1 erläutert worden sind.

[0043] Die beiden beschriebenen Ausführungsbeispiele für den zweiten Verfahrensschritt liegen jeweils in einem Endbereich für die Verfahrensparameter NaOH-Konzentration, $NaNO_3$ -Konzentration und Stromdichte. Diese Parameter können innerhalb der oben beschriebenen Grenzen variiert werden, wobei die Oberflächenschichtqualität im wesentlichen beibehalten wird.

[0044] Auch die Badtemperatur T und die Behandlungszeit t können anwendungsspezifisch geändert werden.

Beispiel 3)

[0045] Unter Beibehaltung des zweiten Verfahrensschritts aus den Beispielen 1 und 2 wird der erste Verfahrensschritt insofern modifiziert, daß störende hohe Organikteile der Glanzverzinkung des Stahlblechs entfernt werden.

[0046] Zu diesem Zweck besteht der erste Verfahrensschritt aus einem Tauchvorgang in 2 M H_2SO_4 für mehr als 10 Sekunden, beispielsweise bis zu 2 Minuten. Der erste Verfahrensschritt umfaßt außerdem ein Tempern des Materialstücks bei etwa 200°C. Der Schritt des Temperns dauert etwa 1 Stunde.

Beispiel 4)

[0047] Bei diesem Beispiel wird der Tatsache Rechnung getragen, daß gerade bei glanzverzinkten Stahlblechen trotz der Durchführung der vorgenannten und anhand der Beispiele 1 bis 3 erläuterten Verfahrensschritte nach der anodischen Oxidation irisierende Filme auf der Materialoberfläche zeigen können.

[0048] Zur Vermeidung dieser irisierenden Filme wird das Materialstück einer Tauchbehandlung in 10 %-iger CH_3COOH über eine Zeit von mindestens 3 Sekunden unterzogen.

Beispiel 5)

[0049] Bei diesem Beispiel wird im Gegensatz zum Beispiel 1 das Verfahren mit Gleichspannung durchgeführt. Als Materialstück wird wiederum ein glanzverzinktes Stahlblech verwendet.

[0050] Die Verfahrensparameter lauten wie folgt. Elektrolyt: NaOH 30 g/l, $NaNO_3$ 40 g/l in Wasser. Die Gleichstromdichte beträgt 0,017 A/cm², während die Behandlungsdauer 5 Minuten beträgt.

[0051] Die Badtemperatur entspricht der Raumtemperatur.

[0052] Bei diesem Beispiel ergeben sich insbesondere die Vorteile, daß mit im Vergleich zur Wechselspannung niedrigerer Stromdichte gearbeitet werden kann. Außerdem wird beim Durchführen des Verfahrens mit Gleichspannung die Bildung von Wasserstoff, der bei Wechselspannung in der kathodischen Halbwelle gebildet wird, vollständig vermieden. Der Wasserstoff kann zur Versprödung der Oberflächenschicht des Materialstücks führen.

Beispiel 6)

[0053] Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Beispielen wird hier als Gegenelektrode ein in seiner Struktur mit dem Materialstück im wesentlichen übereinstimmendes zweites Materialstück eingesetzt, so daß bipolar gearbeitet wird. Unter Anlegen von Wechselspannung werden beide Materialstücke gleichzeitig behandelt, wobei sich wiederum abgedunkelte Oberflächenschichten der Materialstücke ergeben.

Beispiel 7)

[0054] Bei einem pH-Wert im Bereich von 13,4 bis 13,6 werden bei einem Wechselstrom im Bereich von 0,1 bis 0,15 A/cm² galvanisch aufgebrachte Zinkschichten anodisiert. Dabei wurde für die folgenden Natriumsalze eine Abdunklung der Oberflächen mit guter Homogenität beobachtet: Natriumphosphat (10-40 g/l), Natriumacetat (10-40 g/l), Natriumcarbonat (10 g/l), Natriumsulfat (10-40 g/l), Natriumoxalat (10-40 g/l), Natriumcitrat (10-40 g/l) und Natriumborat (10-40 g/l).

[0055] Salzkonzentrationen wenigstens bis zu 60 g/l sind auch ohne weiteres denkbar.

[0056] Für Natriumborat reicht bereits eine Stromdichte von 0,05 A/cm² zum Schwärzen der Oberflächen aus.

Beispiel 8)

[0057] Bei einem pH-Wert im Bereich von 13,8 bis 13,95 werden bei gleichen Strom- und Salzkonzentrationswerten wie im vorhergehenden Beispiel Zink enthaltende Oberflächen abgedunkelt. Sowohl mit Natriumnitrat als auch mit Natriumborat wird eine Schwärzung der Oberfläche beobachtet. Die übrigen, im vorhergehenden Beispiel genannten Alkalisalze führen zu einer dunkelgrauen Verfärbung.

[0058] Im Hinblick auf die Durchführung einer anodischen Oxidation mit Wechselspannung ergibt sich aus den beiden letzten Beispielen ein Unterschied hinsichtlich der einsetzbaren Salze zum Erhalt eines zufriedenstellenden Abdunklungsgrads. Der Unterschied ergibt sich aus der Konzentration an NaOH. Bei Konzentrationen an NaOH im Bereich von 10-15 g/l können neben Natriumnitrat und Natriumborat auch weitere Salze mit guten Abdunklungsergebnissen verwendet werden, wie die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate,

Citrate von Alkalimetallen oder Ammonium. Demgegenüber ragen bei einer Konzentration an NaOH im Bereich von größer 30 g/l die Salze Natriumnitrat und Natriumborat hinsichtlich der Abdunklungsergebnisse heraus.

[0059] Das Tauchbad kann ohne Verschlechterung der Abdunklung auch mehrere Salze enthalten, beispielsweise eine Mischung aus Natriumnitrat und Natriumborat.

10 Beispiel 9)

[0060] Bei einem pH-Wert in dem Bereich von 13,4 bis 13,6 würden bei Gleichstrom Zink enthaltende Oberflächen anodisiert. Bereits bei Stromdichten im Bereich von 3×10^{-4} bis 20×10^{-3} A/cm² wird, abhängig von dem eingesetzten Salz, eine Abdunklung oder sogar eine Schwärzung mit guter Homogenität der Oberfläche beobachtet. Insbesondere bei Einsatz von Natriumborat und Natriumnitrat ergeben sich schwarze Oberflächen mit guter Homogenität.

[0061] Was die Durchführung einer anodischen Oxidation bei Gleichstrom angeht, liefern die Salze Natriumnitrat und Natriumborat weitaus bessere Ergebnisse als andere Alkali- oder Ammoniumsalze.

25 Beispiel 10)

[0062] Es ist jedoch ebenfalls möglich, eine Abdunklung einer mindestens 50% Zink enthaltenden Oberfläche in reiner NaOH zu erreichen. Bei einer wässrigen Lösung mit 30 g/l NaOH und einer Stromdichte von 15 mA/cm² Gleichstrom ergibt sich bei einer anodischen Oxidation eine Abdunklung der Oberfläche.

[0063] Die in den vorhergehenden Beispielen diskutierten Salze scheinen somit in erster Linie das Stromdichtenintervall für eine Abdunklung einer Oberflächenschicht, die Zink enthält, zu vergrößern.

40 Patentansprüche

1. Verfahren zum Abdunkeln einer Oberflächenschicht eines Materialstücks, die Zink enthält, bei dem das Materialstück in einem Tauchbad anodisch oxidiert wird, das eine wässrige Lösung eines Hydroxids enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß**

- das Tauchbad einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 14 hat,
- die Tauchbadtemperatur (T) im Bereich von 15 bis 45°C liegt,
- die Stromdichte (i) für die anodische Oxidation im Bereich von 3×10^{-4} bis 0,5 A/cm² liegt und
- das Materialstück zu Beginn der anodischen Oxidation unter bereits angelegter Spannung in

das Tauchbad gesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß**
 - das Verfahren bei Gleichstrom mit einer Stromdichte in dem Bereich von 2 bis 30 mA/cm² durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, daß**
 - die Lösung des Tauchbades ein Alkali- oder Ammoniumsalz enthält,
 - die Konzentration des Alkali- oder Ammoniumsalzes im Bereich von 10 bis 60 g/l liegt und
 - das Alkali- oder Ammoniumsalz aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen oder Ammonium umfaßt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der pH-Wert über eine entsprechende Konzentration an NaOH oder KOH eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bei einem pH-Wert von größer als 13 durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit (t) von 1 Sekunde bis 10 Minuten durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die anodische Oxidation über eine Behandlungszeit (t) von 30 sek. bis 3 min. durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bei Gleichspannung durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Badtemperatur im Bereich von 15 bis 30°C und die Stromdichte (i) im Bereich von 3x10⁻⁴ bis 0,15 A/cm² liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Stromdichte (i) im Bereich von 0,3 bis 20 mA/cm² liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tauchbad 25 bis 35 g/l NaOH und 30 bis 50 g/l NaNO₃ oder Na₂B₄O₇ enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tauchbad 30 g/l NaOH und 40 g/l NaNO₃ oder Na₂B₄O₇ enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es bei Wechselfeldspannung durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Badtemperatur im Bereich von 35 bis 45°C und die Stromdichte (i) im Bereich von 0,1 bis 0,15 A/cm² liegt.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tauchbad 10 bis 35 g/l NaOH und 30 bis 60 g/l NaNO₃ oder Na₂B₄O₇ enthält.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tauchbad 25 bis 35 g/l NaOH und 40 bis 50 g/l NaNO₃ oder Na₂B₄O₇ enthält.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Tauchbad 10 bis 15 g/l NaOH und 10 bis 60 g/l eines Alkalisalzes enthält, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Phosphate, Acetate, Carbonate, Sulfate, Oxalate, Citrate und Borate von Alkalimetallen umfaßt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** vor der anodischen Oxidation das Materialstück einer Tauchbehandlung in einer Säure unterworfen wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Säure mindestens 0,5 M H₂SO₄ verwendet wird und die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 10 Sekunden durchgeführt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Säure 2 M H₂SO₄ verwendet wird und das Materialstück nach der Tauchbehandlung bei etwa 200°C über etwa 1 Stunde getempert wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** nach der anodischen Oxidation das Materialstück einem Tauchvorgang in einer Säure unterworfen wird.
22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Säure eine 10%-ige CH₃COOH verwendet wird und die Tauchbehandlung über eine Zeit von mindestens 30 Sekunden durchgeführt wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberflächenschicht mit einer Auflagedicke von mindestens 8 µm

vorgesehen wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberflächenschicht mindestens 50 Gew.-% Zink enthält.
25. Materialstück mit einer Oberflächenschicht, die Zink enthält, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 24.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, bei dem beide Elektroden für die anodische Oxidation von einem Materialstück, dessen Oberflächenschicht Zink enthält, gebildet werden.

Claims

1. A method for darkening a surface layer of a material piece including zinc, wherein the material piece is anodically oxidized in a soaking bath including an aqueous solution of a hydroxide, **characterized in that**
 - the soaking bath has a pH value in the range of between 8 and 14,
 - the soaking bath temperature (T) is in the range of between 15 and 45°C,
 - the current density (i) for the anodic oxidation is in the range of between 3×10^{-4} and 0,5 A/cm², and
 - the material piece is placed in the soaking bath at the beginning of the anodic oxidation after the voltage has already been applied.
2. The method according to claim 1, **characterized in that**
 - the method is carried out using a direct current having a current density in the range of between 2 and 30 mA/cm².
3. The method according to claim 1, **characterized in that**
 - the solution of the soaking bath includes an alkali or ammonium salt,
 - the concentration of the alkali or ammonium salt is in the range of between 10 and 60 g/l; and
 - the alkali or ammonium salt is selected from the group comprising phosphates, acetates, carbonates, sulphates, oxalates, citrates and borates of alkali metals or ammonium.
4. The method according to claim 3, **characterized in that** the pH value is adjusted using a corresponding concentration of NaOH or KOH.
5. The method according to any of claim 3 or 4, **characterized in that** it is carried out at a pH value of greater than 13.
6. The method according to any of claims 3 to 5, **characterized in that** the anodic oxidation is carried out for a processing time (t) of between 1 second and 10 minutes.
7. The method according to claim 6, **characterized in that**, the anodic oxidation is carried out for a processing time (t) of between 30 seconds and 3 minutes.
8. The method according to any of claims 3 to 7, **characterized in that** it is carried out using a direct voltage.
9. The method according to claim 8, **characterized in that** the bath temperature is in the range of between 15 and 30°C and the current density (i) is in the range of between 3×10^{-4} and 0.15 A/cm².
10. The method according to claim 9, **characterized in that** the current density (i) is in the range of between 0.3 and 20 mA/cm².
11. The method according to any of claims 8 to 10, **characterized in that** the soaking bath includes 25 to 35 g/l NaOH and 30 to 50 g/l NaNO₃ or Na₂B₄O₇.
12. The method according to claim 11, **characterized in that** the soaking bath includes 30 g/l NaOH and 40 g/l NaNO₃ or Na₂B₄O₇.
13. The method according to any of claims 3 to 7, **characterized in that** it is carried out using an alternating voltage.
14. The method according to claim 13, **characterized in that** the soaking bath temperature is in the range of between 35 and 45°C and the current density (i) is in the range of between 0.1 and 0.15 A/cm².
15. The method according to claim 13 or 14, **characterized in that** the soaking bath includes between 10 and 35 g/l NaOH and between 30 and 60 g/l NaNO₃ or Na₂B₄O₇.
16. The method according to claim 15, **characterized in that** the soaking bath includes between 25 and 35 g/l NaOH and between 40 and 50 g/l NaNO₃ or Na₂B₄O₇.
17. The method according to any of claims 13 to 16, **characterized in that** the soaking bath includes between 10 and 15 g/l NaOH and between 10 and 60 g/l of an alkali salt selected from the group compris-

ing phosphates, acetates, carbonates, sulphates, oxalates, citrates and borates of alkali metals.

18. The method according to any of claims 1 to 17, **characterized in that**, before the anodic oxidization, the material piece is subjected to an soaking treatment in an acid. 5
19. The method according to claim 18, **characterized in that** as the acid at least 0.5 M H_2SO_4 is used and the soaking treatment is carried out for a period of at least 10 seconds. 10
20. The method according to claim 18, **characterized in that** as the acid 2 M H_2SO_4 is used and the material piece is annealed after the soaking treatment for a period of about 1 hour at a temperature of about 200°C. 15
21. The method according to any of claims 1 to 20, **characterized in that**, after the anodic oxidization, the material piece is subjected to a soaking process in an acid. 20
22. The method according to claim 21, **characterized in that** as the acid a 10% CH_3COOH is used and the soaking treatment is carried out for a period of at least 30 seconds. 25
23. The method according to any of claims 1 to 22, **characterized in that** the surface layer is provided having a material thickness of at least 8 μm . 30
24. The method according to any of claims 1 to 23, **characterized in that** the surface layer includes at least 50 % by weight of zinc. 35
25. A material layer including zinc, manufactured according to the method according to any of claims 1 to 24. 40
26. The method according to any of claims 1 to 24, wherein, for the anodic oxidization, both electrodes are formed of a material piece having a surface layer including zinc. 45

Revendications

1. Procédé pour foncer une couche superficielle d'un morceau de matière qui contient du zinc dans lequel le morceau de matière est anodisé par immersion dans un bain qui contient une solution aqueuse d'un hydroxyde, **caractérisé en ce que** 50
 - le bain d'immersion a un pH de l'ordre de 8 à 14,
 - la température du bain d'immersion (T) est de

l'ordre de 15 à 45°C,

- la densité de courant (i) pour l'anodisation est de l'ordre de 3×10^{-4} à 0,5 A/cm² et
 - le morceau de matière est placé dans le bain d'immersion au début de l'anodisation, la tension étant déjà appliquée.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**
 - le procédé est exécuté avec du courant continu avec une densité de courant de l'ordre de 2 à 30 mA/cm².
 3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**
 - la solution du bain d'immersion contient un sel alcalin ou un sel d'ammonium,
 - la concentration du sel alcalin ou du sel d'ammonium est de l'ordre de 10 à 60 g/l et
 - le sel alcalin ou le sel d'ammonium est choisi dans le groupe qui comprend des phosphates, des acétates, des carbonates, des sulfates, des oxalates, des citrates et des borates de métaux alcalins ou d'ammonium.
 4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la valeur de pH est ajustée par une concentration correspondante de NaOH ou de KOH.
 5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, **caractérisé en ce qu'il** est exécuté avec une valeur de pH supérieure à 13.
 6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, **caractérisé en ce que** l'anodisation est exécutée pendant un temps de traitement (t) allant d'une seconde à 10 minutes.
 7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'anodisation est exécutée pendant un temps de traitement (t) allant de 30 secondes à 3 minutes.
 8. Procédé selon l'une des revendications 3 à 7, **caractérisé en ce qu'il** est exécuté avec une tension continue.
 9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la température du bain est de l'ordre de 15 à 30°C et la densité du courant (i) est de l'ordre de 3×10^{-4} à 0,15 A/cm². 55

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la densité de courant (i) est de l'ordre de 0,3 à 20 mA/cm².
11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** le bain d'immersion contient 25 à 35 g/l de NaOH et 30 à 50 g/l de NaNO₃ ou de Na₂B₄O₇.
12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** le bain d'immersion contient 30 g/l de NaOH et 40 g/l de NaNO₃ ou de Na₂B₄O₇.
13. Procédé selon l'une des revendications 3 à 7, **caractérisé en ce qu'il** est exécuté avec une tension alternative.
14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la température du bain est de l'ordre de 35 à 45°C et la densité de courant (i) est de l'ordre de 0,1 à 0,15 A/cm².
15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, **caractérisé en ce que** le bain d'immersion contient 10 à 35 g/l de NaOH et 30 à 60 g/l de NaNO₃ ou de Na₂B₄O₇.
16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** le bain d'immersion contient 25 à 35 g/l de NaOH et 40 à 50 g/l de NaNO₃ ou de Na₂B₄O₇.
17. Procédé selon l'une des revendications 13 à 16, **caractérisé en ce que** le bain d'immersion contient 10 à 15 g/l de NaOH et 10 à 60 g/l d'un sel alcalin qui est sélectionné dans le groupe qui comprend des phosphates, des acétates, des carbonates, des sulfates, des oxalates, des citrates et des borates de métaux alcalins.
18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce que** le morceau de matière est soumis avant l'anodisation à un traitement par immersion dans un acide.
19. Procédé selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** l'on utilise au moins 0,5 M de H₂SO₄ comme acide et que le traitement par immersion est réalisé pendant une durée d'au moins 10 secondes.
20. Procédé selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** l'on utilise 2 M de H₂SO₄ comme acide et que le morceau de matière est trempé après le traitement par immersion à environ 200°C pendant environ 1 heure.
21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, **caractérisé en ce que** le morceau de matière est soumis après l'anodisation à un processus d'immersion dans un acide.
22. Procédé selon la revendication 21, **caractérisé en ce que** l'on utilise du CH₃COOH à 10% comme acide et que le traitement par immersion est réalisé pendant une durée d'au moins 30 secondes.
23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, **caractérisé en ce que** la couche superficielle est prévue avec une épaisseur de couche d'au moins 8 µm.
24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23, **caractérisé en ce que** la couche superficielle contient au moins 50% en poids de zinc.
25. Morceau de matière avec une couche superficielle qui contient du zinc, fabriqué selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 24.
26. Procédé selon l'une des revendications 1 à 24 dans lequel les deux électrodes pour l'anodisation sont formées par un morceau de matière dont la couche superficielle contient du zinc.